

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2019 (24.01.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/016178 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C03C 17/34 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2018/069340

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))

(22) Date de dépôt international :
17 juillet 2018 (17.07.2018)

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
17182375.0 20 juillet 2017 (20.07.2017) EP

(71) Déposant : AGC GLASS EUROPE [BE/BE] ; Avenue
Jean Monnet, 4, 1348 Louvain-La-Neuve (BE).

(72) Inventeurs : TIXHON, Eric ; Rue Louis Happart, 45, 4367
Crisnée (BE). MICHEL, Eric ; 29 rue Anatole France,
57270 Uckange (FR). ARNOULT, Grégory ; Rue du
Quambeau, 56, 5380 Noville-Les-Bois (BE). MARIAGE,
Fabian ; Rue de la Barre, 91, 7532 Beclers (BE).

(74) Mandataire : AGUSTSSON, Sveinn, Otto ; rue Louis
Blériot 12, 6041 Gosselies (BE).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: ANTI-CONDENSATION GLASS WITH EASIER MAINTENANCE

(54) Titre : VERRE ANTI-CONDENSATION À ENTRETIEN FACILITÉ

(57) Abstract: The invention relates to substrates provided with a multifunctional coating comprising both a transparent conductive oxide layer and a hydrophilic layer. The coating of the invention is characterised by low roughness and good hydrophily, as well as having the advantage of preventing condensation of water. The coating is chemically and mechanically durable. The low roughness also provides increased resistance to scratches and marks. The invention also relates to a method for producing such coated substrates.

(57) Abrégé : L'invention concerne des substrats munis d'un revêtement multifonctionnel comportant à la fois une couche d'oxyde transparent conducteur et une couche hydrophile. Le revêtement de l'invention est caractérisé par une faible rugosité, une bonne hydrophilie et a en plus l'avantage d'empêcher la condensation d'eau. Ledit revêtement est chimiquement et mécaniquement durable. Sa faible rugosité offre en outre une résistance accrue aux griffes et marques. L'invention concerne aussi un procédé pour obtenir de tels substrats revêtus.



WO 2019/016178 A1

Verre anti-condensation à entretien facilité

1. Domaine de l'invention

Le domaine de l'invention est celui des substrats en verre muni d'un revêtement multifonctionnel comportant à la fois une couche d'oxyde transparent conducteur et une couche hydrophile. Le revêtement de l'invention est caractérisé par
5 une faible rugosité, une bonne hydrophilie et a en plus l'avantage d'empêcher la condensation d'eau. Ledit revêtement est chimiquement et mécaniquement durable. Sa faible rugosité offre en outre une résistance accrue aux griffes et marques. Le but de l'invention est également de décrire un procédé qui permet l'obtention de ce type de substrats.

10 Le verre est un matériau largement utilisé non seulement en architecture mais aussi dans l'automobile ou encore dans des applications intérieures comme les miroirs, les verres de douche, la décoration, l'électroménager... Une demande existe pour que l'industrie propose des substrats anticondensation et résistant aux griffes, dont l'entretien est facilité de façon durable.

15 2. Solutions de l'art antérieur

Comme décrit dans WO2014198543, il est bien connu qu'un vitrage peut se couvrir de condensation sous forme de buée ou de givre lorsque la température de sa surface exposée à l'air humide passe en dessous de la température de condensation de l'eau. La formation de buée ou de givre à la surface exposée d'un vitrage isolant est
20 fréquente sur des vitrages multiples isolants à haute performance. De manière générale, pour bon nombre de ces applications, ce sont des vitrages multiples comportant au moins deux vitres en verre. Ces vitres sont disposées à distance l'une de l'autre, définissant un ou plusieurs espaces intermédiaires. Les cas échéant une ou plusieurs vitres comportent une couche d'isolation thermique sur une face orientée vers un
25 espace intermédiaire. Pour d'autres applications, ce sont des simples vitrages ou des

vitrages feuilletés. Ceci est particulièrement le cas pour les applications automobiles où la formation de givre à la surface extérieure est particulièrement problématique.

Grâce à l'isolation thermique les déperditions de chaleur à travers le vitrage de l'intérieur vers l'extérieur diminuent et en conséquence la probabilité que la
5 température de la surface extérieure du vitrage isolant descende pendant la nuit en dessous du point de condensation augmente, d'autant plus lorsque le vitrage est exposé au ciel nocturne, dépourvu de nuages.

Il est aussi connu que la température de surface d'un vitrage peut être influencée par la présence d'un revêtement qui la recouvre et en modifie l'émissivité.

10 La face tournée vers l'extérieur de la vitre extérieure du vitrage multiple peut ainsi être recouverte d'un revêtement bas émissif. Ce revêtement bas émissif a pour effet de ralentir le refroidissement de la face du verre tournée vers l'extérieur. Ainsi le risque que la température de cette surface passe en dessous de la température de condensation de l'air humide à laquelle elle est exposée est diminué. Ce revêtement
15 bas-émissif réduit alors l'apparition de condensation ou de givre sur la face extérieure du vitrage isolant, on dit qu'il a un effet anti-condensation ou antigivre.

La surface extérieure étant soumise à des conditions plus sévères d'agression chimique et mécanique, la couche doit être suffisamment résistante. Pour cette raison, on utilise généralement des couches plus dures comme celles que l'on
20 obtient par des procédés de dépôt chimique en phase vapeur. A cet égard, EP0573325A1 mentionne que les oxydes transparents conducteurs (TCO) conviennent particulièrement pour remplir le rôle de couches basse-émissivité.

Le dépôt d'une couche entre la couche basse-émissivité et le substrat peut être intéressant à plusieurs égards. D'une part, la dite couche intermédiaire peut
25 jouer le rôle de couche barrière aux ions alcalins du verre et d'autre part, l'ajustement de la nature et de l'épaisseur d'une telle sous-couche permet d'optimiser les aspects optiques comme par exemple, la teinte en transmission et en réflexion.

Outre la couche basse-émissivité, qui permet de réduire le risque de condensation, il est souhaitable que le vitrage présente une certaine hydrophilie.

Il est connu que le dioxyde de titane sous forme au moins partiellement cristallisée, lorsqu'il est soumis à une irradiation UV, présente un effet photocatalytique qui lui permet de dégrader les salissures organiques qui viennent à son contact. EP1304366A1 et WO97/10186A1 présentent largement les différentes caractéristiques de cette couche, son mode de fonctionnement ainsi que ses procédés d'obtention. A côté de ces propriétés photocatalytiques, toujours sous irradiation UV, EP1304366A1 et EP1366000A2 montrent que le dioxyde de titane, présente aussi un caractère hydrophile qui se traduit par un angle de contact avec l'eau très faible, propriété qui permet d'obtenir l'effet recherché. EP882686B1 montre que le TiO_2 peut également être utilisé pour éviter la formation de buée et permet l'élimination des salissures résiduelles déposées en formant un film d'eau homogène à la surface du vitrage extérieur.

Pour déposer le dioxyde de titane, plusieurs méthodes bien connues de l'art antérieur existent (WO1997010186A1, EP1304366A1). Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients qui en détermineront le choix. Notamment, le film de TiO_2 peut être déposé par pyrolyse en phase gazeuse (CVD), par voie humide (sol-gel) ou encore par déposition en phase gazeuse sous vide (PVD). Le dernier procédé se fait généralement à froid et permet d'obtenir une couche de dioxyde de titane qui est amorphe et nécessite dès lors un recuit pour être recristallisée. Selon la température de recuit utilisée la phase cristalline obtenue sera l'anatase ou le rutile. Le dépôt par sol-gel résulte en une couche épaisse et généralement plus poreuse, dont la préparation est aussi plus complexe. Enfin la pyrolyse en phase gazeuse fait intervenir des précurseurs qui sont dégradés sous l'effet de la température élevée, pour former une couche sur le verre. Ce procédé peut être effectué directement en ligne au moment de la production du verre, rendant cette voie particulièrement attractive et peu coûteuse. D'autant plus que la couche résultante d'un dépôt CVD est une couche plus dure, plus dense et présentant des propriétés de résistance mécanique et chimique importantes. Une telle couche peut notamment être utilisée en extérieur, sans revêtement de protection.

Enfin, de par la méthode, la température de dépôt est très élevée et l'on obtient le TiO_2 directement avec un taux de cristallisation élevé.

La combinaison d'une couche à basse émissivité (TCO) et d'une couche TiO_2 au moins partiellement cristallisée permet d'obtenir un vitrage anticondensation hydrophile, comme le décrit notamment le brevet WO2014198543. Cet empilage présente une rugosité importante, généralement supérieure à 15 nm. Cette rugosité, généralement préférée car elle contribue à une meilleure activité photocatalytique et une meilleure hydrophilie, est aussi responsable d'un encrassement plus important par incrustation de salissures dans les aspérités de la surface, ainsi que d'une certaine difficulté à désincruster ces impuretés. En plus, la rugosité, si elle est trop importante, peut rendre la couche plus sensible aux rayures, griffes, traces, tâches.... Pour l'homme du métier, une telle sensibilité est problématique lors des différentes manipulations du vitrage ou de son utilisation. Plus particulièrement, dans le secteur des vitrages automobiles munis d'une couche basse-émissivité comme un TCO, la rugosité d'une telle couche soumise au balayage des essuie-glaces, présente généralement l'inconvénient de laisser des traces.

Ce que l'invention se propose d'améliorer, c'est précisément le problème lié à la question de la rugosité de l'empilage TCO / TiO_2 . Comment obtenir une couche de TiO_2 déposée sur une couche d'oxyde transparent conducteur qui permette de conserver une bonne hydrophilie tout en présentant une surface difficile à salir et à griffer

3. Objectifs de l'invention

L'invention a notamment pour objectif de pallier aux inconvénients de l'art antérieur en proposant un substrat muni d'un revêtement faisant preuve à la fois de propriétés d'anti-condensation, d'antibuée de par son caractère hydrophile et qui est difficile à griffer et facile à nettoyer. En outre, le revêtement de l'invention doit pouvoir être soumis à des traitements thermiques tels la trempe ou le bombage, sans que ses propriétés visées par l'invention ne soient détériorées.

L'invention vise aussi un procédé économique et facile à mettre en œuvre pour déposer un revêtement présentant à la fois une propriété anti-condensation et un fort caractère hydrophile et faisant preuve d'une bonne durabilité chimique et mécanique, tout particulièrement une bonne résistance aux griffes et rayures.

5 4. Exposé de l'invention

L'invention concerne un substrat en verre clair, extra-clair ou coloré, flotté de type silico-sodo-calcique, dont l'épaisseur est comprise entre 0,2 et 20 mm.

Le substrat en verre de l'invention est muni d'un revêtement hydrophile et lisse comportant au moins une couche d'oxyde transparent conducteur et au moins
10 une couche d'un oxyde à caractère hydrophile.

La couche d'oxyde transparent conducteur (TCO) d'épaisseur comprise entre 150 et 500 nm, de préférence entre 250 et 350 nm, de manière encore plus préférée entre 300 et 325 nm, présente une faible émissivité et est généralement choisie parmi les oxydes transparents conducteurs tels par exemple l'oxyde d'indium dopé à
15 l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al), l'oxyde de zinc dopé à l'indium (ZnO:In), l'oxyde de zinc dopé à l'étain (ZnO:Sn), l'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F) ou l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (SnO₂:Sb), cette liste n'étant pas limitative. De manière bien connue, l'épaisseur de la couche de TCO est ajustée, en fonction de la nature de la couche, de manière à obtenir l'émissivité voulue, laquelle dépend des
20 performances anti-condensation recherchées. L'émissivité de la couche de TCO est de préférence inférieure ou égale à 0,4, notamment inférieure ou égale à 0,3 et préférentiellement inférieure à 0,2.

Une couche ayant un caractère hydrophile est ensuite déposée sur la couche basse émissivité décrite précédemment. Cette couche est choisie parmi les
25 oxydes de Ti, Sn, W, Zn, Si, Al, Ag, Co et les mélanges d'un ou de plusieurs de ces oxydes. L'épaisseur de la couche à caractère hydrophile est comprise entre 5 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm et de manière encore plus préférée entre 5 et 10 nm. Plus particulièrement, l'invention concerne la formation d'une couche de TiO₂ dont

l'épaisseur est comprise entre 5 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm et de manière encore plus préférée entre 5 et 10 nm.

La couche de TiO_2 peut être dopée, notamment avec de l'étain dans des pourcentages atomiques de Sn/Ti inférieurs à 10%, de préférence inférieurs à 5%.

5 Avantageusement, une sous-couche ayant pour fonction de permettre la neutralisation de la couleur en réflexion de la vitre revêtue, c'est-à-dire éviter les couleurs interférentielles en réflexion, peut être insérée entre le substrat et la couche conductrice. Elle est de préférence en contact direct avec le substrat verrier et est
10 avantageusement une monocouche constituée essentiellement d'oxynitride de silicium, tel que SiO_xN_y , ou d'oxycarbures de silicium, tel que SiO_xC_y . L'indice de réfraction de cette sous-couche est avantageusement compris dans la plage allant de 1,65 à 1,75 et son épaisseur est de préférence comprise entre 55 et 95 nm. Les valeurs « x » et « y » sont choisies pour ajuster les valeurs des indices de réfraction. Alternativement la sous-couche de neutralisation peut être une couche mixte constituée essentiellement
15 d'oxydes de Sn et Si, dont l'épaisseur est comprise entre 55 et 95 nm, avantageusement entre 60 et 90nm et très avantageusement entre 70 et 90nm.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, la sous-couche est une double sous-couche constituée d'une première sous-couche, plus proche du substrat, d'un matériau ayant un indice de réfraction plus élevé que celui du verre comme par
20 exemple le TiO_2 , le SnO_2 ou le ZnO , revêtue d'une deuxième sous-couche ayant un indice de réfraction plus bas que la première sous-couche. Cette deuxième sous-couche est par exemple une couche d'un oxyde de silicium, oxycarbure de silicium, tel que SiO_xC_y , ou oxynitride de silicium, tel que SiO_xN_y , x étant inférieur ou égal à 2. L'épaisseur de la première sous-couche est de préférence comprise entre 5 nm et 15 nm lorsqu'il s'agit
25 de TiO_2 et de préférence comprise entre 15 nm et 35 nm lorsqu'il s'agit de SnO_2 ou de ZnO . L'épaisseur de la deuxième sous-couche est de préférence comprise entre 15 nm et 40 nm lorsqu'il s'agit d'un oxyde, oxycarbure, ou oxynitride de silicium.

La couche d'oxyde métallique conducteur est de préférence une couche d'oxyde d'étain dopée au fluor. Elle est obtenue par pyrolyse des précurseurs bien connus de l'homme du métier. Un dépôt par CVD permet l'obtention de couches généralement bien adhérentes au substrat, et de haute durabilité, ce qui est un
5 avantage. Plus particulièrement, le $\text{SnO}_2\text{:F}$ est déposé à une température du verre comprise entre 750 et 550°C.

La couche hydrophile de TiO_2 est déposée à son tour, préféralement directement sur la couche d'oxyde métallique conducteur, et est aussi constituée par dépôt chimique en phase vapeur. Elle est obtenue par pyrolyse des précurseurs bien
10 connus de l'homme du métier. Parmi les précurseurs généralement utilisés, il y a le tétraisopropoxide de titane ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ nommé par la suite TTIP), le tétrachlorure de titane (TiCl_4), le tetrabutoxide de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), l'éthoxyde de titane (IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) ou tout mélange de ces précurseurs. Plus particulièrement, le TTIP est introduit au moyen d'un dispositif de revêtement au-dessus du verre à une température
15 inférieure à celle utilisée pour le dépôt du $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Selon un premier mode de réalisation, l'empilage de couches ainsi constitué est ensuite poli de façon à en diminuer la rugosité. Conformément aux connaissances de l'homme du métier, ce polissage a un impact négatif sur l'hydrophilie.

Cependant, à la grande surprise de l'inventeur, la rugosité de l'empilage
20 diminue beaucoup plus dans l'empilage de l'invention que ce qui était obtenu jusque-là suite au polissage d'une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$. En effet, lorsque la couche d'oxyde transparent conducteur est surmontée d'une couche hydrophile, le polissage permet d'atteindre des valeurs de R_q inférieures à 9 nm, voire inférieures à 7 nm et voire même, inférieures à 5 nm. En effet, le polissage équivalent d'une couche d'oxyde transparent
25 conducteur en l'absence d'une couche hydrophile permet seulement d'atteindre une rugosité de 9 nm.

Les inventeurs ont constaté que l'empilage de couches poli selon l'invention est beaucoup plus lisse au toucher et plus facile à nettoyer lorsqu'on le frotte

avec un chiffon ou lorsqu'on racle sa surface, par exemple au moyen d'une raclette. L'empilage de couches poli selon l'invention est aussi plus difficilement marqué lors des manipulations, par exemple lorsqu'il entre en contact avec des pièces métalliques.

Selon un deuxième mode de réalisation, l'empilage de couches d'oxyde transparent conducteur et de couche hydrophile ainsi constitué et poli de façon à en diminuer la rugosité est traité thermiquement, par exemple par une trempe ou un bombage. Le traitement thermique auquel le substrat de ce mode de réalisation de l'invention est soumis implique des températures supérieures à 600°C et un maintien du substrat à ces température pendant des durées qui sont adaptées à l'épaisseur du substrat selon un procédé bien connu de l'homme du métier.

Ce deuxième mode de réalisation de l'invention, en plus de permettre la préparation d'un vitrage avec une rugosité beaucoup plus faible qu'attendu, permet également au vitrage de retrouver un caractère hydrophile significativement plus important que celui mesuré avant le traitement thermique. Cette observation est contraire à l'enseignement de l'art antérieur qui montre qu'une couche de TiO_2 polie et donc nettement moins rugueuse, présente une mauvaise hydrophilie. La rugosité après traitement thermique est sensiblement identique à la rugosité avant traitement thermique. Ce comportement tout à fait surprenant permet donc d'obtenir un substrat en verre revêtu qui présente à la fois une faible rugosité et un caractère hydrophile élevé, contournant ainsi les limitations de l'art antérieur.

La surface revêtue du vitrage est une surface extérieure. Les substrats en verre selon l'invention peuvent faire partie d'un vitrage simple ou multiple, il peut être utilisé pour l'automobile ou dans les applications intérieures.

L'invention sera mieux comprise en considérant les figures suivantes :

Figure 1 : rugosité R_q d'empilages verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F et verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F/ TiO_2 poli et non-poli.

Figure 2 : angles de contact, après irradiation UV, d'une goutte d'eau, sur des empilages verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F et verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F/ TiO_2 polis et non-polis. Échantillons non traités thermiquement.

Figure 3 : angle de contact, après irradiation UV, d'une goutte d'eau sur des empilages verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F et verre/ SiO_xC_y / SnO_2 :F/ TiO_2 polis et non-polis. Échantillons traités thermiquement.

Une série de verres revêtus par CVD a été réalisée, ces échantillons de verre clair portent tous une sous-couche de neutralisation en SiO_xC_y , une couche d'oxyde transparent de SnO_2 :F de 320 nm et une couche de TiO_2 dont on a fait varier l'épaisseur.

La figure 1 montre la rugosité R_q (en nm) de certains de ces échantillons polis (P) et non-polis (NP) en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO_2 ($d(\text{TiO}_2)$, en nm) déposée sur une couche de SnO_2 :F de 320 nm. Ces échantillons n'ont pas subi de traitement thermique. Les valeurs de R_q sont sensiblement identiques sur des échantillons traités thermiquement ou non. La méthode de mesure de la rugosité est décrite plus en détail plus loin. La figure 1 montre qu'en absence de polissage, la rugosité d'une couche de SnO_2 :F, sans couche de TiO_2 , ayant une épaisseur d'environ 320 nm, est caractérisée par une valeur de R_q de l'ordre de 13,5 nm.

Lorsqu'une couche de TiO_2 est déposée sur une couche de SnO_2 :F, nous n'observons pas de modification de la rugosité sur l'empilage non poli. En effet quelle que soit l'épaisseur de TiO_2 , la rugosité reste comprise entre 13 et 14 nm.

Un polissage de la couche de SnO_2 :F sans TiO_2 permet de diminuer la valeur de la rugosité R_q jusqu'à environ 9 nm.

Les inventeurs ont observé de façon surprenante que lorsque cet empilage comprend du TiO_2 sur le SnO_2 :F, le polissage, en fonction de l'épaisseur de TiO_2 , permet d'atteindre des valeurs de rugosité étonnamment basses, inférieures à 5 nm, voire inférieures à 4 nm.

Il est donc ainsi possible d'atteindre des valeurs de rugosité qui jusque-là n'étaient pas accessible pour ce type d'empilage.

La figure 2 montre les angles de contact avec l'eau (AC, en degrés) après irradiation aux UV de certains de ces échantillons polis (P) et non-polis (NP) en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO_2 ($d(\text{TiO}_2)$, en nm) déposée sur une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de 320 nm. Ces échantillons n'ont pas subi de traitement thermique. La méthode de mesure de l'angle de contact est décrite plus en détail plus loin. La figure 2 montre qu'avant traitement thermique, l'angle de contact d'une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ sans couche de TiO_2 est de l'ordre de 30° . Cette couche ne présente donc pas de caractère hydrophile. Lorsqu'une couche de TiO_2 est déposée sur le $\text{SnO}_2\text{:F}$, il y a lieu de distinguer la version non polie de la version polie. En effet, dans le cas de la version non polie, l'ajout d'une couche de TiO_2 , même de faible épaisseur, permet d'obtenir des angles de contact inférieurs à 5° .

Dans le cas de la version polie, le dépôt d'une couche de TiO_2 , même s'il permet de diminuer légèrement l'angle de contact, ne permet pas d'obtenir des valeurs d'hydrophilie satisfaisantes, inférieures à 10° , conformément à ce que décrit l'art antérieur.

La figure 3 montre les angles de contact avec l'eau (AC, en degrés) après irradiation aux UV de certains de ces échantillons polis (P) et non-polis (NP) en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO_2 ($d(\text{TiO}_2)$, en nm) déposée sur une couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ de 320 nm. Ces échantillons ont subi un même traitement thermique. La méthode de mesure de l'angle de contact est décrite plus en détail plus loin. La figure 3 montre que de façon surprenante, la trempe dégrade légèrement les propriétés d'hydrophilie des versions non-polies alors qu'elle améliore très sensiblement les propriétés d'hydrophilie des versions polies.

Les empilages utilisés pour illustrer l'invention dans les figures 1 à 3, permettent d'obtenir un vitrage présentant une émissivité comprise entre 0,14 et 0,16 avec une faible rugosité et une bonne hydrophilie.

Pour plus de clarté dans l'ensemble de ce document, nous adoptons les conventions suivantes :

- Les tests ont été réalisés sur des substrats en verre sodo-calcique dont l'épaisseur est de 4 mm.
- 5 - Par angle de contact (AC), nous entendons l'angle que fait la tangente à une goutte d'eau avec la surface du substrat. Selon les cas, l'angle de contact a été mesuré avec ou sans activation préalable par rayonnement UV. Cette activation du caractère hydrophile par irradiation UV est réalisée à 40°C pendant une période de 30 minutes au moyen d'UVA d'une puissance de 40 W/m² (UVA-340 nm 40 W/m², issu d'un
- 10 appareil Q-Panel, de la compagnie Q-Lab, Cleveland, Ohio). Pour un impact significatif sur l'effet antibuée par la formation d'un film d'eau uniforme sur la surface du verre, il est nécessaire d'avoir un angle de contact inférieur à 10°, préférablement inférieur à 5°.
- La rugosité R_q est la moyenne quadratique des écarts de hauteur z sur la surface d'évaluation et mesurés par rapport à la hauteur moyenne $\bar{z}$. La moyenne
- 15 quadratique des écarts d'un profil est évaluée par microscope à force atomique (AFM) sur une surface de 10 µm fois 10 µm en $N = 512$ lignes de $M = 512$ points de mesure selon la formule suivante :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{x=1}^N \sum_{y=1}^M (z(x, y) - \bar{z}(N, M))^2}.$$

- Les mesures ont été réalisées en mode contact intermittent (tapping
- 20 mode) avec une sonde de type Bruker NCHV, en Silicium dopé à l'antimoine, de raideur k entre 20 et 80 N/m, avec une fréquence de résonance entre 334 et 401 kHz et dont le rayon nominal de la pointe est de 10 nm.

- Les épaisseurs des couches renseignées ont été déterminées par fluorescence aux rayons X (XRF) sur base de courbes d'étalonnage. Ce sont des
- 25 épaisseurs géométriques ou physiques.

5. Description de modes de réalisation préférés de l'invention

L'invention est illustrée par les exemples qui suivent et qui ne limitent en rien sa portée. Avantageusement la sous-couche, la couche d'oxyde transparent conducteur et la couche hydrophile sont obtenues par dépôt chimique en phase vapeur directement sur une ligne de production de verre sodo-calcique clair, avançant à une
5 vitesse de 15 m/min et dont l'épaisseur est de 4 mm.

Un premier dispositif de revêtement situé au-dessus du bain d'étain, dans une zone où la température du verre est d'environ 745°C, permet par injection de silane (SiH_4), d'azote (N_2), de dioxyde de carbone (CO_2) et d'éthylène (C_2H_4), d'obtenir une sous-couche de SiO_xC_y dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 100 nm, de préférence
10 entre 60 et 90 nm.

Après le dépôt de la sous-couche de SiO_xC_y , une couche d'oxyde transparent conducteur de $\text{SnO}_2\text{:F}$ est déposée en injectant du MBTC (Monobutyl Tin Trichloride), de l'eau et du HF dans un flux d'air sur le substrat verrier au moyen d'un second dispositif de revêtement situé à l'entrée de la galerie à un endroit où la
15 température du verre est comprise entre 600 et 620°C.

Finalement, une couche hydrophile de dioxyde de titane est obtenu par injection de TTIP et d'azote via un troisième dispositif de revêtement au-dessus du verre et de la couche d'oxyde transparent conducteur, à l'entrée de la galerie où la température du verre est comprise entre 580 et 600°C.

20 Ci-après trois exemples sont présentés. Conformément au premier mode de réalisation de l'invention, l'exemple 1, décrit un empilage « oxyde transparent conducteur / couche hydrophile » et a été soumis à un polissage en ligne. Les exemples 2 et 3 sont des contre-exemples, non-conformes à l'invention. Dans le cas de l'exemple 2, la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ n'est pas surmontée d'une couche de TiO_2 et l'ensemble est poli.
25 Enfin l'exemple 3 comprend bien une couche de TiO_2 sur le $\text{SnO}_2\text{:F}$ mais l'empilage n'a pas été poli. Le tableau 1 renseigne les paramètres d'injection des gaz au-dessus du verre pour les trois exemples.

exemples	Polissage	SiO _x C _y				SnO ₂ :F				TiO ₂	
		N ₂	C ₂ H ₄	SiH ₄	CO ₂	MBTC	H ₂ O/HF (3%)	H ₂ O	Gaz (Air)	TTIP	N ₂
		(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	(kg/h)	l/h	l/h	l/h	Nm ³ /h	(l/h)	(Nm ³ /h)
1	Oui	2,3	3,7	0,95	7,4	32	8,6	7,4	800	2,0	850
2	Oui	2,3	3,7	0,95	7,4	32	8,6	7,4	800	0	850
3	Non	2,3	3,7	0,95	7,4	32	8,6	7,4	800	2,0	850

Tableau 1 : paramètres d'injection de gaz

La rugosité des exemples 1 à 3 a été mesurée comme décrit plus haut. Le tableau 2 décrit les épaisseurs des couches obtenues selon les conditions définies dans le tableau 1 ainsi que la mesure de la rugosité R_q .

exemples	épaisseur SiO _x (nm)	épaisseur SnO ₂ :F (nm)	épaisseur TiO ₂ * (nm)	R_q (nm)
1 (poli)	75	320	18	4
2 (poli)	75	320	0	9
3 (non poli)	75	320	18	14

5 Tableau 2. Caractérisation des empilages obtenus.

*dans ces exemples, le TiO₂ est cristallisé sous forme de rutile

La rugosité (R_q) de l'empilage conforme à ce premier mode de réalisation de l'invention après polissage est inférieure à 5 nm présentant ainsi une surface très lisse, avec les avantages qui en découlent. Les inventeurs ont également étudié l'hydrophilie des exemples 1 à 3. L'hydrophilie est évaluée par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau, comme décrit plus haut.

Le tableau 3 décrit pour les exemples 1 à 3, l'angle de contact mesuré sur l'empilage sans irradiation et sur le même empilage ayant subi une activation par rayonnement UV. A partir des valeurs données dans le tableau 3, il apparaît, après activation UV, que le polissage d'un empilage comportant du TiO_2 diminue dans un premier temps le caractère hydrophile. En effet, avant traitement thermique, le contre-exemple 3 non-poli arrive à un angle de contact intermédiaire de 3° alors que l'exemple 1 poli ne descend qu'à 21° . Cependant ce caractère hydrophile reste supérieur à celui d'un empilage ne comportant pas de TiO_2 (exemple 1 vs contre-exemple 2).

Exemples	Mesure de l'angle de contact (AC)	
	non activé	après activation UV (30 min)
1	35°	21°
2	35°	33°
3	25°	3°

Tableau 3. Valeurs de l'angle de contact sur des échantillons selon les exemples non traités thermiquement avant et après activation UV

Les exemples 4, 5 et 6 ont été préparés de la même façon que les exemples 1, 2 et 3 respectivement, mais ils ont subi en plus un traitement thermique.

Conformément au deuxième mode de réalisation de l'invention, l'exemple 4, décrit un empilage « oxyde transparent conducteur / couche hydrophile » et a été soumis à un polissage en ligne ainsi qu'à un traitement thermique. Les exemples 5 et 6 sont des contre-exemples, non-conformes à l'invention. Dans le cas de l'exemple 5, la couche de $\text{SnO}_2\text{:F}$ n'est pas surmontée d'une couche de TiO_2 et l'ensemble est poli. Enfin l'exemple 6 comprend bien une couche de TiO_2 sur le $\text{SnO}_2\text{:F}$ mais l'empilage n'a pas été poli.

Le tableau 4 donne les angles de contact mesurés sur les exemples 4 à 6. De façon très surprenante, il ressort de ces données que le traitement thermique a légèrement dégradé le caractère hydrophile de l'empilage non poli du contre-exemple 6 alors qu'il a amélioré grandement le caractère hydrophile de l'empilage poli (exemple 4). En ce qui concerne l'empilage sans TiO₂ (contre-exemple 5), le traitement thermique n'a pas d'effet significatif.

Exemples	Mesure de l'angle de contact (CA)	
	non activé	après activation UV (30 min)
4	28°	9°
5	29°	27°
6	25°	7°

Tableau 4. Valeurs de l'angle de contact sur des échantillons selon les exemples après traitement thermique avant et après activation UV

Cette dernière observation montre que de manière très surprenante, un verre revêtu selon l'invention et traité thermiquement, a, en plus de ses propriétés anti-condensation, une faible rugosité et un très bon caractère hydrophile qui lui confère une propriété antibuée et facilite le nettoyage. En particulier, une rugosité aussi faible apporte à l'empilage une bonne résistance aux griffes et aux rayures.

REVENDEICATIONS

1. Substrat en verre muni d'un revêtement anti-condensation et antibuée, facile à nettoyer comprenant une couche d'oxyde transparent conducteur et une couche hydrophile choisie parmi les oxydes de Ti, Sn, W, Zn, Si, Al, Ag et Co ou le mélange d'un ou plusieurs de ces oxydes, caractérisé en ce que la rugosité R_q de l'empilage est inférieure à 9 nm.
5
2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'oxyde transparent conducteur et la couche hydrophile sont des couches obtenues par dépôt chimique en phase vapeur.
3. Substrat selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche d'oxyde transparent conducteur a une épaisseur comprise entre 150 et 500 nm, de préférence entre 250 et 350 nm, de manière encore plus préférée entre 300 et 325 nm.
10
4. Substrat selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche à caractère hydrophile a une épaisseur comprise entre 5 et 50 nm, de préférence entre 5 et 30 nm et de manière encore plus préférée entre 5 et 10 nm.
15
5. Substrat selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche à caractère hydrophile est une couche à base de dioxyde de titane.
6. Substrat selon la revendication 5 caractérisé en ce que la couche à caractère hydrophile est une couche de dioxyde de titane.
7. Substrat selon l'une des revendications 5 caractérisé en ce que la couche de dioxyde de titane est dopée avec de l'étain.
20
8. Substrat selon la revendication 7 caractérisé en ce que le pourcentage atomique Sn/Ti est inférieur à 10%, de préférence inférieur à 5%.
9. Substrat selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la rugosité R_q est inférieure à 5 nm.
25

10. Substrat selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche d'oxyde transparent conducteur est choisie parmi l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al), l'oxyde de zinc dopé à l'indium (ZnO:In), l'oxyde de zinc dopé à l'étain (ZnO:Sn), l'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO₂:F) ou l'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (SnO₂:Sb).

11. Substrat selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche de l'oxyde transparent conducteur est une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor.

12. Substrat selon une des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche d'oxyde transparent conducteur est déposé sur une sous-couche.

13. Substrat selon la revendication précédente caractérisé en ce que la sous-couche est une couche à base de silicium.

14. Substrat selon la revendication précédente caractérisé en ce que la sous-couche à base de silicium est une monocouche constituée essentiellement d'oxynitrures ou d'oxycarbures de silicium.

15. Substrat selon une des revendication précédentes caractérisé en ce que la sous-couche a une épaisseur comprise entre 55 et 95 nm.

16. Substrat selon une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il a été soumis à un traitement thermique.

17. Substrat selon la revendication précédente caractérisé en ce que l'angle de contact à l'eau est au plus égal à 10°, de préférence au plus égal à 7°, après une irradiation dudit revêtement pendant 30 minutes à 40°C au moyen d'UVA d'une puissance de 40 W/m².

18. Procédé d'obtention du substrat décrit à la revendication 1 comprenant le dépôt par dépôt chimique en phase vapeur d'une couche d'oxyde

transparent conducteur, le dépôt par dépôt chimique en phase vapeur d'une couche de dioxyde de titane et le polissage de l'empilage ainsi obtenu.

19. Utilisation du substrat selon une des revendications 1 à 17 dans des vitrages destinés à l'automobile.

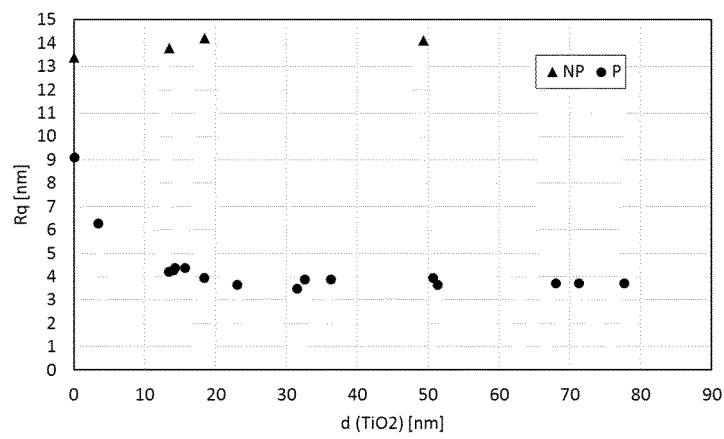


Fig. 1

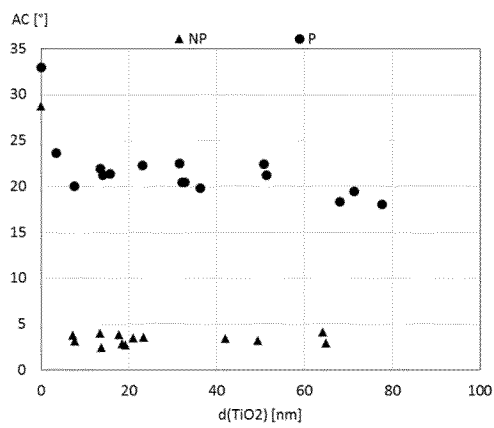


Fig. 2

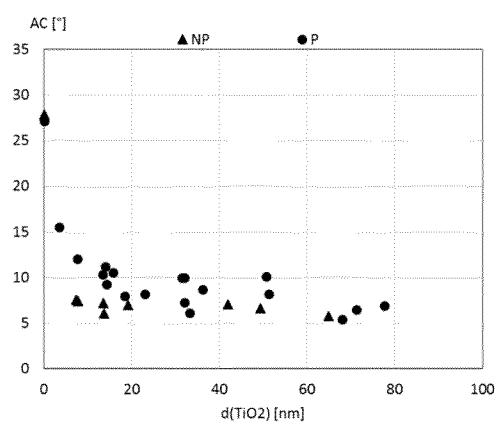


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/069340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C03C17/34
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 3 018 801 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 September 2015 (2015-09-25)	1-6, 9-13, 15-17,19
Y	claims 1-20; examples 1,2 -----	7,8,18
X	EP 1 518 836 A2 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 March 2005 (2005-03-30)	1,2,4-6, 9-12,17, 19
Y	paragraphs [0001], [0024] - [0036]; claims 1-18; examples -----	7,8,18
X	FR 2 963 343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 February 2012 (2012-02-03)	1-6, 9-15,17
Y	claims 1-15; example 1; table 1 ----- -/--	7,8,18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2018

Date of mailing of the international search report

16/08/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wrba, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/069340

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 295 856 A1 (GLAVERBEL [BE]) 26 March 2003 (2003-03-26)	1-6,9, 10,12, 13,15,17
Y	claims 1-26; examples 1-9 -----	7,8,18
X	US 2003/162033 A1 (JOHNSON HERB [US] ET AL) 28 August 2003 (2003-08-28)	1,3-6, 9-15,17
Y	claims 1-24; figure 5; examples; table II -----	7,8
Y	US 6 013 372 A (HAYAKAWA MAKOTO [JP] ET AL) 11 January 2000 (2000-01-11) column 12, lines 38-67 -----	7,8
Y	WO 2014/198543 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 18 December 2014 (2014-12-18) page 10, lines 18-24 -----	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/069340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3018801	A1	25-09-2015	NONE
EP 1518836	A2	30-03-2005	AT 210097 T 15-12-2001
		AT 286858 T 15-01-2005	
		AU 7087596 A 01-04-1997	
		BR 9610604 A 17-02-1999	
		CZ 9800784 A3 12-08-1998	
		DE 29624343 U1 29-05-2002	
		DE 29624395 U1 16-01-2003	
		DE 69617705 D1 17-01-2002	
		DE 69617705 T2 08-08-2002	
		DE 69634178 D1 17-02-2005	
		DE 69634178 T2 05-01-2006	
		DK 0850204 T3 02-04-2002	
		DK 1132351 T3 30-05-2005	
		EP 0850204 A1 01-07-1998	
		EP 1132351 A1 12-09-2001	
		EP 1518836 A2 30-03-2005	
		ES 2168506 T3 16-06-2002	
		ES 2236066 T3 16-07-2005	
		FR 2738813 A1 21-03-1997	
		JP 4414361 B2 10-02-2010	
		JP 4414405 B2 10-02-2010	
		JP 4485606 B2 23-06-2010	
		JP 4777673 B2 21-09-2011	
		JP H11512337 A 26-10-1999	
		JP 2005199275 A 28-07-2005	
		JP 2005205411 A 04-08-2005	
		JP 2005213142 A 11-08-2005	
		JP 2005225758 A 25-08-2005	
		JP 2006247652 A 21-09-2006	
		PL 325527 A1 03-08-1998	
		PT 850204 E 31-05-2002	
		PT 1132351 E 31-05-2005	
		TR 199800459 T1 22-06-1998	
		US 6103363 A 15-08-2000	
		US 6326079 B1 04-12-2001	
		US 2002028361 A1 07-03-2002	
		US 2002071956 A1 13-06-2002	
		US 2002110638 A1 15-08-2002	
		US 2002119307 A1 29-08-2002	
		US 2002136934 A1 26-09-2002	
		US 2002150681 A1 17-10-2002	
		US 2003207028 A1 06-11-2003	
		US 2004216487 A1 04-11-2004	
		US 2008292872 A1 27-11-2008	
		WO 9710186 A1 20-03-1997	
FR 2963343	A1	03-02-2012	BR 112013000924 A2 17-05-2016
		CA 2806026 A1 23-02-2012	
		CN 103003216 A 27-03-2013	
		EA 201390177 A1 28-06-2013	
		EP 2598455 A2 05-06-2013	
		ES 2523932 T3 02-12-2014	
		FR 2963343 A1 03-02-2012	
		JP 5866356 B2 17-02-2016	
		JP 2013533202 A 22-08-2013	
		KR 20130041281 A 24-04-2013	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/069340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
		PT 2598455 E	18-12-2014	
		US 2013129945 A1	23-05-2013	
		WO 2012022876 A2	23-02-2012	

EP 1295856	A1	26-03-2003	AT 240278 T	15-05-2003
			AU 746265 B2	18-04-2002
			BR 9904878 A	22-01-2002
			CA 2290607 A1	30-09-1999
			CN 1263514 A	16-08-2000
			CZ 9904113 A3	12-07-2000
			DE 69907834 D1	18-06-2003
			DE 69907834 T2	19-02-2004
			EP 0984905 A1	15-03-2000
			EP 1295856 A1	26-03-2003
			ES 2198904 T3	01-02-2004
			HU 0003262 A2	29-01-2001
			JP 4441741 B2	31-03-2010
			JP 2002509516 A	26-03-2002
			PL 336905 A1	17-07-2000
			RU 2241688 C2	10-12-2004
			TR 199902859 T1	23-10-2000
			US RE40315 E	13-05-2008
			US 6423414 B1	23-07-2002
			WO 9948828 A1	30-09-1999

US 2003162033	A1	28-08-2003	AU 2003230554 A1	09-09-2003
			US 2003162033 A1	28-08-2003
			WO 03072849 A1	04-09-2003

US 6013372	A	11-01-2000	AT 279490 T	15-10-2004
			AT 326513 T	15-06-2006
			AU 718733 B2	20-04-2000
			BR 9607868 A	30-06-1998
			CA 2215925 A1	26-09-1996
			CN 1184498 A	10-06-1998
			DE 19681289 T1	16-04-1998
			DK 0816466 T3	12-06-2006
			DK 1304366 T3	14-02-2005
			EP 0816466 A1	07-01-1998
			EP 1304366 A1	23-04-2003
			EP 1712530 A2	18-10-2006
			EP 1712531 A2	18-10-2006
			ES 2229049 T3	16-04-2005
			ES 2265150 T3	01-02-2007
			ES 2538807 T3	24-06-2015
			HK 1009829 A1	09-07-2004
			JP 2756474 B2	25-05-1998
			JP 2924902 B2	26-07-1999
			JP 2943768 B2	30-08-1999
			JP 3334709 B2	15-10-2002
			JP 3334710 B2	15-10-2002
			JP 3709931 B2	26-10-2005
			JP 3786364 B2	14-06-2006
			JP 3786365 B2	14-06-2006
			JP 3786366 B2	14-06-2006
			JP H1170613 A	16-03-1999
			JP H10146251 A	02-06-1998
			JP H10156999 A	16-06-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/069340

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP H11153701 A	08-06-1999
		JP 2000075114 A	14-03-2000
		JP 2001026070 A	30-01-2001
		JP 2001150586 A	05-06-2001
		JP 2001152051 A	05-06-2001
		JP 2002355917 A	10-12-2002
		JP 2003291243 A	14-10-2003
		JP 2004086170 A	18-03-2004
		JP 2004089987 A	25-03-2004
		JP 2004124058 A	22-04-2004
		JP 2005325351 A	24-11-2005
		JP 2009167097 A	30-07-2009
		PT 816466 E	31-08-2006
		PT 1304366 E	31-01-2005
		US 6013372 A	11-01-2000
		WO 9629375 A1	26-09-1996
WO 2014198543 A1	18-12-2014	EP 3008025 A1	20-04-2016
		WO 2014198543 A1	18-12-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/069340

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C03C17/34 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 3 018 801 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 25 septembre 2015 (2015-09-25)	1-6, 9-13, 15-17,19
Y	revendications 1-20; exemples 1,2 -----	7,8,18
X	EP 1 518 836 A2 (SAINT GOBAIN [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30)	1,2,4-6, 9-12,17, 19
Y	alinéas [0001], [0024] - [0036]; revendications 1-18; exemples -----	7,8,18
X	FR 2 963 343 A1 (SAINT GOBAIN [FR]) 3 février 2012 (2012-02-03)	1-6, 9-15,17
Y	revendications 1-15; exemple 1; tableau 1 ----- -/--	7,8,18
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 août 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/08/2018
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Wrba, Jürgen

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 295 856 A1 (GLAVERBEL [BE]) 26 mars 2003 (2003-03-26)	1-6,9, 10,12, 13,15,17
Y	revendications 1-26; exemples 1-9 -----	7,8,18
X	US 2003/162033 A1 (JOHNSON HERB [US] ET AL) 28 août 2003 (2003-08-28)	1,3-6, 9-15,17
Y	revendications 1-24; figure 5; exemples; tableau II -----	7,8
Y	US 6 013 372 A (HAYAKAWA MAKOTO [JP] ET AL) 11 janvier 2000 (2000-01-11) colonne 12, lignes 38-67 -----	7,8
Y	WO 2014/198543 A1 (AGC GLASS EUROPE [BE]) 18 décembre 2014 (2014-12-18) page 10, lignes 18-24 -----	18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/069340

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3018801	A1	25-09-2015	AUCUN
EP 1518836	A2	30-03-2005	AT 210097 T 15-12-2001
		AT 286858 T 15-01-2005	
		AU 7087596 A 01-04-1997	
		BR 9610604 A 17-02-1999	
		CZ 9800784 A3 12-08-1998	
		DE 29624343 U1 29-05-2002	
		DE 29624395 U1 16-01-2003	
		DE 69617705 D1 17-01-2002	
		DE 69617705 T2 08-08-2002	
		DE 69634178 D1 17-02-2005	
		DE 69634178 T2 05-01-2006	
		DK 0850204 T3 02-04-2002	
		DK 1132351 T3 30-05-2005	
		EP 0850204 A1 01-07-1998	
		EP 1132351 A1 12-09-2001	
		EP 1518836 A2 30-03-2005	
		ES 2168506 T3 16-06-2002	
		ES 2236066 T3 16-07-2005	
		FR 2738813 A1 21-03-1997	
		JP 4414361 B2 10-02-2010	
		JP 4414405 B2 10-02-2010	
		JP 4485606 B2 23-06-2010	
		JP 4777673 B2 21-09-2011	
		JP H11512337 A 26-10-1999	
		JP 2005199275 A 28-07-2005	
		JP 2005205411 A 04-08-2005	
		JP 2005213142 A 11-08-2005	
		JP 2005225758 A 25-08-2005	
		JP 2006247652 A 21-09-2006	
		PL 325527 A1 03-08-1998	
		PT 850204 E 31-05-2002	
		PT 1132351 E 31-05-2005	
		TR 199800459 T1 22-06-1998	
		US 6103363 A 15-08-2000	
		US 6326079 B1 04-12-2001	
		US 2002028361 A1 07-03-2002	
		US 2002071956 A1 13-06-2002	
		US 2002110638 A1 15-08-2002	
		US 2002119307 A1 29-08-2002	
		US 2002136934 A1 26-09-2002	
		US 2002150681 A1 17-10-2002	
		US 2003207028 A1 06-11-2003	
		US 2004216487 A1 04-11-2004	
		US 2008292872 A1 27-11-2008	
		WO 9710186 A1 20-03-1997	
FR 2963343	A1	03-02-2012	BR 112013000924 A2 17-05-2016
			CA 2806026 A1 23-02-2012
			CN 103003216 A 27-03-2013
			EA 201390177 A1 28-06-2013
			EP 2598455 A2 05-06-2013
			ES 2523932 T3 02-12-2014
			FR 2963343 A1 03-02-2012
			JP 5866356 B2 17-02-2016
			JP 2013533202 A 22-08-2013
			KR 20130041281 A 24-04-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/069340

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
		PT 2598455 E	18-12-2014	
		US 2013129945 A1	23-05-2013	
		WO 2012022876 A2	23-02-2012	

EP 1295856	A1	26-03-2003	AT 240278 T	15-05-2003
			AU 746265 B2	18-04-2002
			BR 9904878 A	22-01-2002
			CA 2290607 A1	30-09-1999
			CN 1263514 A	16-08-2000
			CZ 9904113 A3	12-07-2000
			DE 69907834 D1	18-06-2003
			DE 69907834 T2	19-02-2004
			EP 0984905 A1	15-03-2000
			EP 1295856 A1	26-03-2003
			ES 2198904 T3	01-02-2004
			HU 0003262 A2	29-01-2001
			JP 4441741 B2	31-03-2010
			JP 2002509516 A	26-03-2002
			PL 336905 A1	17-07-2000
			RU 2241688 C2	10-12-2004
			TR 199902859 T1	23-10-2000
			US RE40315 E	13-05-2008
			US 6423414 B1	23-07-2002
			WO 9948828 A1	30-09-1999

US 2003162033	A1	28-08-2003	AU 2003230554 A1	09-09-2003
			US 2003162033 A1	28-08-2003
			WO 03072849 A1	04-09-2003

US 6013372	A	11-01-2000	AT 279490 T	15-10-2004
			AT 326513 T	15-06-2006
			AU 718733 B2	20-04-2000
			BR 9607868 A	30-06-1998
			CA 2215925 A1	26-09-1996
			CN 1184498 A	10-06-1998
			DE 19681289 T1	16-04-1998
			DK 0816466 T3	12-06-2006
			DK 1304366 T3	14-02-2005
			EP 0816466 A1	07-01-1998
			EP 1304366 A1	23-04-2003
			EP 1712530 A2	18-10-2006
			EP 1712531 A2	18-10-2006
			ES 2229049 T3	16-04-2005
			ES 2265150 T3	01-02-2007
			ES 2538807 T3	24-06-2015
			HK 1009829 A1	09-07-2004
			JP 2756474 B2	25-05-1998
			JP 2924902 B2	26-07-1999
			JP 2943768 B2	30-08-1999
			JP 3334709 B2	15-10-2002
			JP 3334710 B2	15-10-2002
			JP 3709931 B2	26-10-2005
			JP 3786364 B2	14-06-2006
			JP 3786365 B2	14-06-2006
			JP 3786366 B2	14-06-2006
			JP H1170613 A	16-03-1999
			JP H10146251 A	02-06-1998
			JP H10156999 A	16-06-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/069340

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		JP H11153701 A	08-06-1999
		JP 2000075114 A	14-03-2000
		JP 2001026070 A	30-01-2001
		JP 2001150586 A	05-06-2001
		JP 2001152051 A	05-06-2001
		JP 2002355917 A	10-12-2002
		JP 2003291243 A	14-10-2003
		JP 2004086170 A	18-03-2004
		JP 2004089987 A	25-03-2004
		JP 2004124058 A	22-04-2004
		JP 2005325351 A	24-11-2005
		JP 2009167097 A	30-07-2009
		PT 816466 E	31-08-2006
		PT 1304366 E	31-01-2005
		US 6013372 A	11-01-2000
		WO 9629375 A1	26-09-1996

WO 2014198543 A1	18-12-2014	EP 3008025 A1	20-04-2016
		WO 2014198543 A1	18-12-2014
